

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003908

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-070892
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 June 2005 (23.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 7 0 8 9 2
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

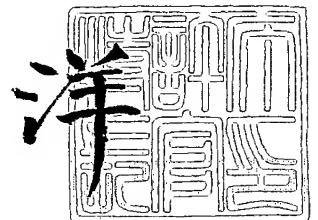
J P 2 0 0 4 - 0 7 0 8 9 2

出 願 人 株式会社ブリヂストン
Applicant(s): 三井化学株式会社

2 0 0 5 年 6 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P00143
【提出日】 平成16年 3月12日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B60C 1/00
C08K 5/098
C08K 5/107
C08K 5/13
C08L 7/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 金田 一則

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 厨 義典

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 21,000円

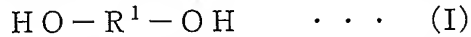
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712186

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

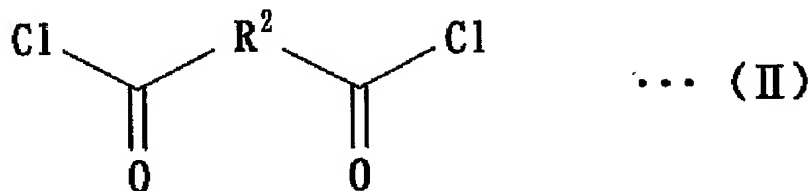
一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、

カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、ゴム成分100質量部に対して、硫黄1～10質量部と、下記式(I)：



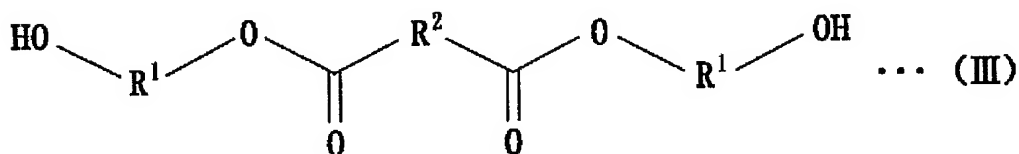
(式中、 R^1 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物と、下記式(II)：

【化1】



(式中、 R^2 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物とを反応させて得られる下記式(III)：

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 2】

一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、

カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲル

パーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200~2000且つ重量平均分子量が200~2500である組成物0.1~10質量部とを配合してなるゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項3】

前記式(I)における R^1 が2価の芳香族基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】

前記式(I)で表される化合物がレゾルシンであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項5】

前記式(II)における R^2 が、エチレン基、ブチレン基及びヘキシレン基のいずれかであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項6】

前記ゴム組成物が、更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03~1質量部配合してなることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項7】

前記ゴム成分が、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項8】

前記ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部合成ゴムよりなることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤ、詳しくは、カーカスプライの少なくとも一枚及び／又はベルト層の少なくとも一層をスチールコードの層で形成したカーカス及びベルトの少なくとも一方の湿熱劣化を抑制することにより、耐久性を向上させた空気入りタイヤに関するものである。更に詳しくは、加工性に優れ、製造工程における放置条件に左右されず、経時変化が小さく、スチールコードに対する初期接着性及び耐湿熱接着性が安定且つ良好なゴム組成物をスチールコードのコーティングゴムに用いた空気入りタイヤに関するものである。

【背景技術】

【0002】

1940年代後半にミシュラン社によってスチールラジアルタイヤが開発されて以来、カーカス及びベルトの少なくとも一方の補強材料としてスチールコードを用いたスチールコード補強空気入りタイヤは、順調にシェアを伸ばしている。特に近年、ベルテッドバイアスタイヤ、ラジアルタイヤへの移行に伴い、該スチールコード補強空気入りタイヤは、著しくシェアを伸ばしており、トラック用にも急激にシェアを伸ばしている。

【0003】

一方、近年、自動車用タイヤに要求される性能は益々厳しくなっており、タイヤの耐久性の更なる改良が望まれている。上記スチールコード補強空気入りタイヤにおいては、スチールコードと該コードを被覆するコーティングゴムとの接着性を確保することが重要であり、この接着性が低下するとカーカス及びベルトの少なくとも一方の耐久性が低下し、ひいてはタイヤの耐久性に問題が生じることが知られている。そのため、これまでスチールコードとコーティングゴムとの接着性を改良するために、様々な検討が行われてきた。

【0004】

例えば、重量平均分子量が3,000～45,000のレゾルシン骨格を有する混合ポリエステルからなる接着剤をゴム組成物に配合して、ゴム組成物の湿熱又は熱水老化後の接着性を改良する技術が報告されている（特許文献1参照）。

【0005】

しかしながら、分子量が大きな混合ポリエステルは、RF樹脂と比較してゴムとの相溶性が改善されるものの、完全に満足できるものとはなっていない。更に、高分子量の混合ポリエステルをゴムに配合すると、配合ゴムの粘度が上昇し、加工性が低下するといった問題があり、耐湿熱接着性も十分なものとはなっていない。

【0006】

また、レゾルシン又は、レゾルシンとホルムアルデヒドとを縮合して得られるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂（以下、「RF樹脂」と略記する）を耐湿熱接着性向上の目的で配合した接着性ゴム組成物が報告されている（特許文献2参照）。RF樹脂を配合することで、スチールコードとゴムとの耐湿熱接着性は、確かに飛躍的に向上する。

【0007】

しかしながら、レゾルシンやRF樹脂は極性が非常に高いためゴムとの相溶性に乏しく、混合、配合、保管時の条件によって、レゾルシンやRF樹脂が析出する、所謂ブルームが発生するため、配合ゴムの経時変化が大きく、安定して接着性を発現させることが困難であった。そのため、これら従来のゴム組成物をカーカス及びベルトのスチールコード用コーティングゴムに適用したタイヤは、製造時の加工性が悪い上、耐久性に改良の余地があった。

【0008】

【特許文献1】特開平7-118621号公報

【特許文献2】特開2001-234140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物と同等の耐湿熱接着性を有し、且つ該ゴム組成物よりも粘度が低く、レゾルシンやRF樹脂を配合した際に見られるブルームが抑制されており、経時変化が小さく安定した接着性を発現することが可能なゴム組成物を、カーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムに適用することにより、製造時の加工性に優れることに加え、耐久性が高く且つスチールコードとコーティングゴムとの接着性が安定した空気入りタイヤを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

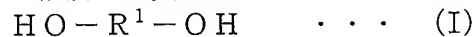
【0010】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造の化合物からなる組成物を所定量配合したゴム組成物を、カーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムに適用することにより、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物を適用した場合よりもタイヤ製造時の加工性が改善されることに加え、スチールコードとコーティングゴムとの接着安定性が高いため、製造されたタイヤが高い耐久性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

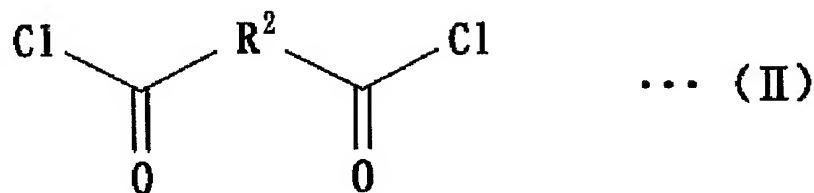
即ち、本発明の空気入りタイヤは、一枚以上のカーカスプライからなるカーカスと、該カーカスのタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなるベルトとを備え、該カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、

カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、ゴム成分100質量部に対して、硫黄1～10質量部と、下記式(I)：



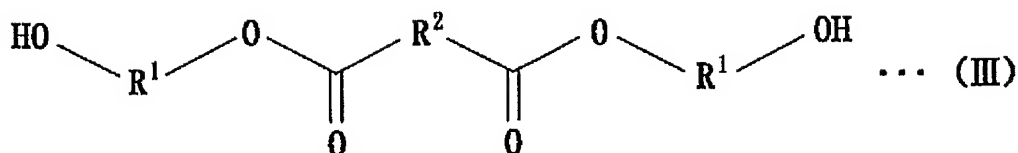
(式中、 R^1 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物と、下記式(II)：

【化1】



(式中、 R^2 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物とを反応させて得られる下記式(III)：

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物を用いたことを特徴とする。

【0012】

また、本発明の他のタイヤは、上記コーティングゴムに、ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200～2000且つ重量平均分子量が200～2500である組成物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物を用いたことを特徴とする。

【0013】

本発明の空気入りタイヤの好適例においては、前記式(I)における R^1 が2価の芳香族基である。ここで、前記式(I)で表される化合物としては、レゾルシンが特に好ましい。

【0014】

本発明の空気入りタイヤの他の好適例においては、前記式(II)における R^2 が、エチレン基、ブチレン基及びヘキシレン基のいずれかである。

【0015】

本発明の空気入りタイヤの他の好適例においては、上記コーティングゴムに用いるゴム組成物は、更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03～1質量部配合してなる。

【0016】

本発明の空気入りタイヤの他の好適例においては、前記ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレングム(IR)の少なくとも一方よりなる。

【0017】

本発明の空気入りタイヤの他の好適例においては、前記ゴム成分は、50質量%以上の天然ゴム(NR)及び残部合成ゴムよりなる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、カーカス及びベルトの少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードの層を含む空気入りタイヤにおいて、カーカス及びベルトの少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、式(III)の化合物を所定量配合してなるゴム組成物を適用することにより、該ゴム組成物の粘度が低いためタイヤ製造時の加工性が高いことに加え、スチールコードとコーティングゴムとの接着耐久性及び接着安定性が高いため、高い耐久性を有する空気入りタイヤを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。図1は本発明の実施形態を示す横断面図であり、図中1はトレッド部を、2は、トレッド部1の側部から半径方向内方へ延びる一対のサイド

ウォール部を、そして3は、サイドウォール部2の半径方向内端に連なるビード部をそれぞれ示す。

【0020】

ここでは、タイヤの骨格構造をなし、タイヤの上記各部1, 2, 3を補強するカーカス4を、一枚以上のカーカスプライにて構成するとともに、それぞれのビード部3に配設したそれぞれのビードコア5間にトロイダルに延びる本体部と、各ビードコア5の周りで、タイヤ幅方向の内側から外側に向けて半径方向外方に巻上げた折り返し部を有するものとする。図中のカーカス4は、一枚のカーカスプライよりなるが、本発明のタイヤにおいては、カーカスプライの枚数は複数であってもよい。

【0021】

また、図中6はベルトを示し、ベルト6は、カーカス4のクラウン部のタイヤ半径方向外側に配設した一枚以上のベルト層からなる。図中のベルト6は、二枚のベルト層よりなるが、本発明のタイヤにおいては、ベルト層の枚数はこれに限られるものではない。

【0022】

この空気入りタイヤは、カーカス4及びベルト6の少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードの層を含む。即ち、カーカス4のカーカスプライの少なくとも一枚及び／又はベルト6のベルト層の少なくとも一層が、スチールコードの層であればよく、一枚以上のカーカスプライ及び一層以上のベルト層がスチールコードの層であってもよい。

【0023】

そしてここでは、カーカス4及びベルト6の少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、ゴム成分100質量部に対して、硫黄1～10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物を用いる。上記式(III)で表される化合物は、レゾルシンやRF樹脂に比べゴム成分と混ざり易いという特徴がある。そのため、該化合物を配合したゴム組成物は、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物よりもブルームしにくい傾向がある。これは、上記式(III)で表される化合物が、レゾルシンやRF樹脂に比べて極性が低いためであると推定される。更に、上記ゴム組成物は、経時変化が少なく、貯蔵期間に関わらず安定した接着性を発現する。本発明の空気入りタイヤを構成するカーカス及びベルトの少なくとも一方のスチールコードの層のコーティングゴムには、かかるゴム組成物が用いられているため、該タイヤは製造時の加工性が高いことに加え、耐久性が高い。

【0024】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物のゴム成分としては、ゴム弾性を示すものであれば特に制限はないが、天然ゴムの他；ビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体、ポリイソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム等の合成ゴム等の公知のゴムの総てを用いることができる。該ゴム成分は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。金属補強材との接着特性及びゴム組成物の破壊特性の観点から、該ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなるか、50質量%以上の天然ゴムを含み残部が合成ゴムであるのが好ましい。

【0025】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物に配合される硫黄の配合量は、ゴム成分100質量部に対して1～10質量部の範囲であり、3～8質量部の範囲が好ましい。硫黄の配合量がゴム成分100質量部に対して1質量部以上であると、スチールコード等の金属補強材との接着性の点で好ましく、10質量部以下であると、過剰な接着層の生成が抑制されるため、接着性が低下しないので好ましい。

【0026】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物に配合される式(III)で表される化合物を製造する方法に制限はないが、例えば、上記式(I)で表される化合物と上記式(II)で表

される化合物とを塩基性化合物の存在下で反応させることにより該化合物を製造することができる。

【0027】

式(I)において、 R^1 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基であり、2価の脂肪族基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等を、2価の脂環式基としては、シクロヘキシレン基等を、2価の芳香族基としては、フェニレン基、キシリレン基等を例示することができる。これら置換基の中でも、2価の芳香族基が好ましく、式(I)で表される化合物がレゾルシンであるのが最も好ましい。

【0028】

式(II)において、 R^2 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基であり、2価の脂肪族基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基（ヘキサメチレン基等を包含する）等を例示することができ、2価の脂環式基及び芳香族基としては、式(I)における R^1 で例示したものが挙げられる。これら置換基の中でも、2価の脂肪族基が好ましく、2価の脂肪族基の中でも、エチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基が特に好ましい。

【0029】

式(I)で表される化合物及び式(II)で表される化合物の使用量としては、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物とのモル比が5:1～30:1となる量を用いることができる。この範囲内のモル比で式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物を反応させることにより、組成物を構成する各成分の含有量が異なる種々の組成物を製造することができる。

【0030】

上記塩基性化合物としては、塩基性を示し、且つ式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応を阻害しない化合物であれば特に制限されないが、通常は、ピリジン、ジメチルアニリン等の3級アミンが用いられる。塩基性化合物の使用量は、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応により生成する塩酸と等モル以上を使用する。

【0031】

前記反応には、通常、反応原料を溶解させること等を目的として溶媒を用いる。溶媒としては、上記塩基性化合物をそのまま溶媒として使用しうるが、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応を阻害しないものであれば特に制限されない。このような溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。

【0032】

反応温度は、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物の反応が進行し、目的とする組成物が得られる限り特に制限されないが、通常、反応温度は0～60℃であり、好ましくは0～25℃である。

【0033】

前記反応により得られる反応混合物から、反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分を除去することにより、式(III)で表される化合物を得ることができる。反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分の除去は、公知の方法、例えば、蒸留で除去可能な成分は減圧蒸留等の手段により除去し、残留物を水若しくは適当な有機溶剤で洗浄又は抽出する方法等で行うことができる。

【0034】

前記のようにして得られる式(III)で表される化合物において、反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分の除去は完全に行う必要は無く、式(III)で表される化合物を主体とする組成物であっても構わないが、式(III)で表される化合物の含有量は、GPC分析のピーク面積比で50%以上の組成物であることが好ましく、80%以上の組成物であるのが更に好ましい。式(III)で表される化合物が50%以上の組成物であると、本発明の空気入りタイヤの湿熱接着性が向上する点で好ましい。

【0035】

更に、GPC分析において組成物中の式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であることが好ましい。式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であると組成物の吸湿性が小さくなるため、組成物自体の保存性やハンドリング性が向上する点、及びゴム成分への配合時に組成物がブルームしにくくなる点で好ましい。

【0036】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物中における式(III)で表される化合物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲であり、0.3~6質量部の範囲が好ましい。式(III)で表される化合物の配合量がゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、空気入りタイヤの湿熱接着性が向上し、10質量部以下であると、組成物のブルームを抑制できる点で好ましい。

【0037】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物には、更に有機酸コバルト塩を配合することができる。該有機酸コバルト塩としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ロジン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、トル油酸コバルト等が挙げられる。該有機酸コバルト塩は、有機酸の一部をホウ酸等で置き換えた複合塩でもよい。具体的には、マノボンド（商標：OM Group Inc. 製）等が挙げられる。有機酸コバルト塩の配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03~1質量部配合するのが好ましい。有機酸コバルト塩の配合量がゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03質量部以上であると、ゴム組成物と金属補強材との接着性が向上し、1質量部以下であると、ゴム組成物の老化が抑制される。

【0038】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物には、上記化合物、ゴム成分、硫黄、有機酸コバルト塩の他、カーボンブラック及びシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメトキシメチルメラミン、ヘキサメチレンメチルメラミン等のメトキシメチル化メラミン等のメチレン供与体、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。

【0039】

上記コーティングゴムに用いられるゴム組成物の調製方法に特に制限はなく、例えば、バンバリーミキサーやロール等を用いて、ゴム成分に、上記化合物、硫黄、有機酸コバルト塩及び各種配合剤を練りこんで調製することができる。混練りされたゴム組成物は、ロール等でシート状に加工され、更に加工されたゴムシート2枚がスチールコードを挟んだ状態に成形加工されて、カーカスプライやベルト層が形成される。形成されたベルト層は常法に従ってカーカスのタイヤ半径方向外側に積層され、その他の部材と共に本発明の空気入りタイヤを構成する。本発明の空気入りタイヤのトレッド踏面部、サイドウォール部及びビード部等には、通常のタイヤのそれらの部分に使用される材料、形状、配置を適宜採用することができる。

【0040】

本発明の空気入りタイヤのカーカス及びベルトの少なくとも一方に用いられゴム組成物と接着されるスチールコードは、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛或いはこれらにニッケルやコバルトを含有する金属でメッキ処理されているのが好ましく、黄銅メッキ処理されているのが特に好ましい。また、該コードのサイズ、撚り数、撚り条件等は、タイヤの要求性能に応じて適宜選択される。

【0041】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0042】

(製造例)

レゾルシン 55g (0.5mol) をピリジン 100g に溶解させた溶液を氷浴上で 15℃ 以下に保ちながら、塩化アジポイル 9.15g (0.05mol) を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置して反応を完結させた。反応混合物から、溶媒を減圧下で留去し、残留物に水 200g を加えて氷冷すると固体が析出した。析出した固体をろ過し、水洗し、減圧乾燥して、固体 14g を得た。この固体を GPC で分析した結果、この固体は、数平均分子量が 440 で、重量平均分子量が 500 であり、この固体中にはアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルが主成分として含まれていた。GPC 分析により、この固体中のアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのピーク面積比は 89% であり、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルより保持時間が長い成分のピーク面積比は 1.3% であった。得られた組成物の GPC チャートを図 2 に示す。

【0043】

なお、GPC の測定条件は、次の通りである。

カラム : Shodex KF804L (昭和電工製) を 3 本直列に連結したもの
カラム温度 : 40℃
溶離液 : テトラヒドロフラン
溶離液の流速 : 流量 1mL/分
検出器 : 示差屈折計

【0044】

(製造例で製造した組成物の精製例)

アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルを主成分とする組成物を分取用装置を備えた液体クロマトグラフィーで下記の条件で処理し、主たる成分を含む溶離液を分取した。この溶離液を濃縮し、析出した結晶をろ過して回収し、減圧乾燥して融点 140~143℃ の結晶を得た。分析の結果、この結晶は、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルであった。精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルの GPC チャートを図 3 に、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのジメチルスルホキシド溶液の NMR チャートを図 4 に示す。

【0045】

カラム : Shim-pack PREP-ODS (島津製作所製)
カラム温度 : 25℃
溶離液 : メタノール/水混合溶媒 (85/15 (w/w%))
溶離液の流速 : 流量 3mL/分
検出器 : UV 検出器 (254nm)

【0046】

(実施例 1~3)

次に、2200mL のバンバリーミキサーを使用して、ゴム成分、硫黄、有機酸コバルト塩、上記製造例で製造した組成物、その他の配合剤を表 1 に示す配合処方で混練り混合してゴム組成物を調製し、得られたゴム組成物の耐ブルーム性及び加工性を下記の方法で評価した。また、該ゴム組成物でスチールコードを被覆してベルト層を形成し、該ベルト層を備えた、サイズ 185/70 R 14 のラジアルタイヤを常法により試作し、該タイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を下記の方法で評価した。結果を表 1 に示す。

【0047】

(1) 耐ブルーム性

ゴム組成物を 40℃ で 7 日間保管した後、配合剤がゴム表面に析出したか否かを目視で確認し、以下の基準で判定した。

- : 表面に配合剤が析出していない。
- △ : 表面の一部に配合剤の析出が見られる。
- × : 全面に配合剤が析出している。

【0048】

(2) 加工性評価

J I S K 6 3 0 0 - 1 : 2 0 0 1 に準拠して、上記ゴム組成物のムーニー粘度 ML_{1+4} (130℃) を測定した。数値が小さい程、ゴム組成物の加工性が良好であることを示す。

【0049】

(3) 接着耐久性評価

供試タイヤを、100℃、95%RHに保持した恒温恒湿槽中に5週間放置した後、タイヤからベルト層を取り出し、ベルト層中のスチールコードを引張試験機により50mm/minの速度で引張り、露出したスチールコードのゴムの被覆状態を目視で観察し、その被覆率を0~100%で表示して湿熱接着性の指標とした。数値が大きい程、接着性が高く良好であることを示す。

【0050】

(4) 接着安定性評価

成形後のグリーンタイヤを40℃、80%RHで7日間放置した後、加硫したタイヤからベルト層を取り出し、ベルト層中のスチールコードを引張試験機により50mm/minの速度で引張り、露出したスチールコードのゴムの被覆状態を目視で観察し、その被覆率を0~100%で表示して接着安定性の指標とした。

【0051】

(比較例1)

製造例で製造した組成物を配合しない以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。また、該ゴム組成物を用い、実施例1と同様にしてタイヤを試作し、同様にしてタイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を評価した。結果を表1に示す。

【0052】

(比較例2)

製造例で製造した組成物の代わりに、レゾルシンを2質量部配合する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。また、該ゴム組成物を用い、実施例1と同様にしてタイヤを試作し、同様にしてタイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を評価した。結果を表1に示す。

【0053】

(比較例3)

製造例で製造した組成物の代わりに、RF樹脂を2質量部配合する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。また、該ゴム組成物を用い、実施例1と同様にしてタイヤを試作し、同様にしてタイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を評価した。結果を表1に示す。なお、RF樹脂は下記の方法で製造した。

【0054】

水 1100g、レゾルシン 1100g (10mol) 及び p-トルエンスルホン酸 1.72g (10mmol) を、冷却器、攪拌装置、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに仕込み、70℃まで昇温した。次に、37%ホルマリン溶液477g (5.9mol) を2時間かけて滴下し、そのままの温度で5時間保持し、反応を完結させた。反応終了後、10%水酸化ナトリウム水溶液4gを加えて中和した後、冷却器をディーンスターク型還流器に代え、水を留去しながら150℃まで昇温し、更に20mmHgの減圧下で1時間かけて水を除去し、RF樹脂を得た。得られたRF樹脂は、軟化点が124℃であり、残存レゾルシン量が17%であった。

【0055】

(比較例4)

実施例1のゴム配合において製造例で製造した組成物の配合量を12質量部に変更する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。また、該ゴム組成物を用い、実施例1と同様にしてタイヤを試作し、同様にしてタイヤのベルト層におけるスチールコードとコーティングゴムとの接着性を評価した。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合	天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100
	カーボンブラック(N326)	60	60	60	60	60	60	60
	硫黄	5	5	5	5	5	5	5
	亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5
	加硫促進剤 *1	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤 *2	2	2	2	2	2	2	2
	有機酸コバルト塩 *3	1	1	1	1	1	1	1
	供試組成物	製造例	製造例	製造例	-	レゾルシン	RF樹脂	製造例
		2	0.5	8	-	2	2	12
評価結果		○	○	○	○	×	△	△
耐ブルーム性		-	-	-	-	-	-	-
ML ₁₊₄ (130°C)		77.1	73.1	78.8	73.5	81.9	82.5	82.7
接着耐久性		90	80	95	50	90	60	80
接着安定性		100	100	95	100	75	80	85

【0057】

*1 N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド, 大内新興化学工業(株)製, 商品名: ノクセラーDZ.

*2 N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン, 大内新興化学工業(株)製, 商品名: ノクラック6C.

*3 OMG製, 商品名: マノボンドC22.5, コバルト含有率=22.5質量%.

【0058】

表1から、レゾルシン又はRF樹脂を含むゴム組成物をベルト層のコーティングゴムに用いた比較例2又は3のタイヤは、比較例1のタイヤに比べて接着耐久性が向上するもの

の、コーティングゴムに用いたゴム組成物のムーニー粘度の上昇幅が大きく、耐ブルーム性も悪く、接着安定性も低下していた。

【0059】

一方、製造例で製造した組成物を配合したゴム組成物をベルト層のコーティングゴムに用いた実施例1～3のタイヤは、比較例1のタイヤに比べてムーニー粘度の上昇が抑制されており、且つ接着耐久性、接着安定性が向上していた。

【0060】

なお、実施例1～3及び比較例4の結果から、製造例で製造した組成物の配合量が増えるに従い、ゴム組成物のムーニー粘度が上昇して加工性が低下する傾向があるので、製造例で製造した組成物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1～10質量部の範囲である必要がある。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明の実施の形態を示す横断面図である。

【図2】製造例で合成した組成物のGPCチャートを示す図である。

【図3】製造例で合成した組成物を液体クロマトグラフィーで分取し、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステル(GPCチャート)を示す図である。

【図4】製造例で合成した組成物を液体クロマトグラフィーで分取し、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのジメチルスルホキシド溶液のNMRチャートを示す図である。

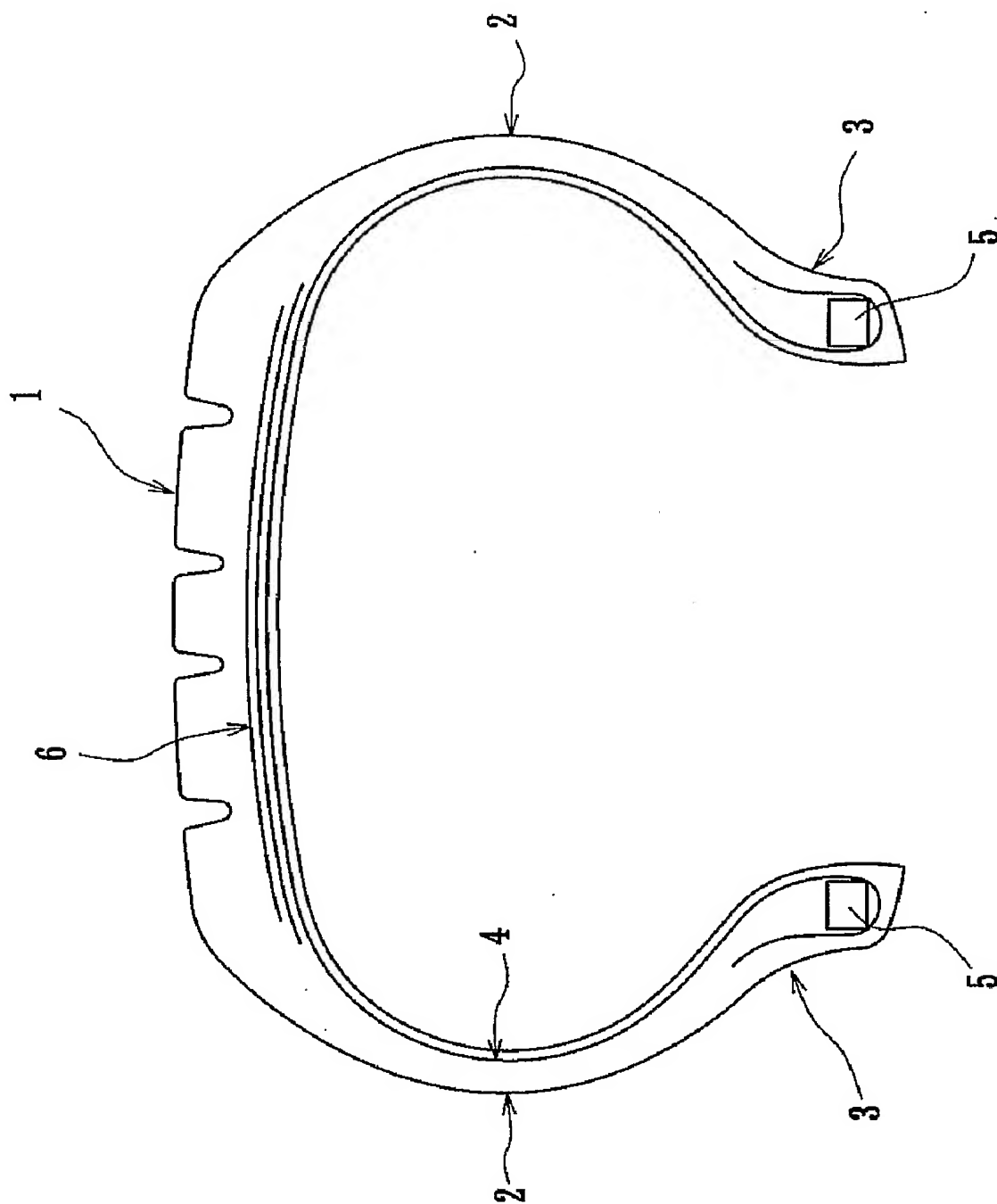
【符号の説明】

【0062】

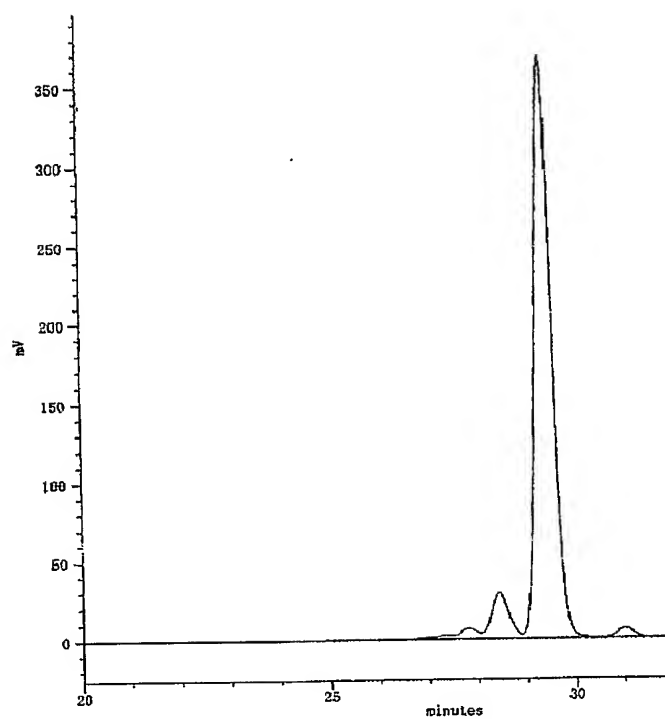
- 1 トレッド部
- 2 サイドウォール部
- 3 ビード部
- 4 カーカス
- 5 ビードコア
- 6 ベルト

【書類名】 図面

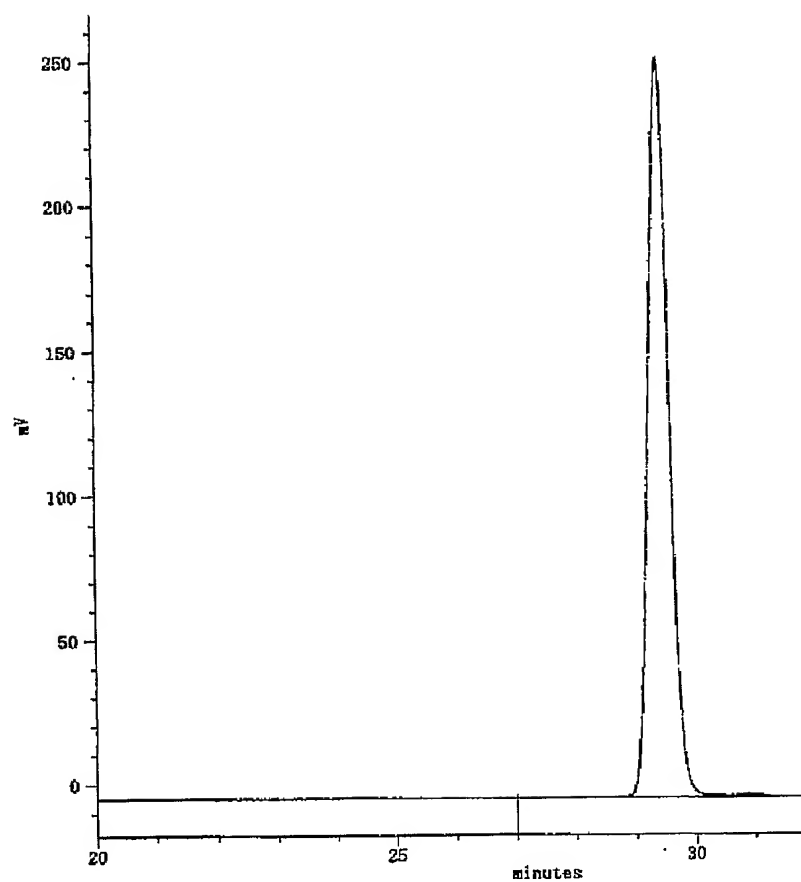
【図 1】



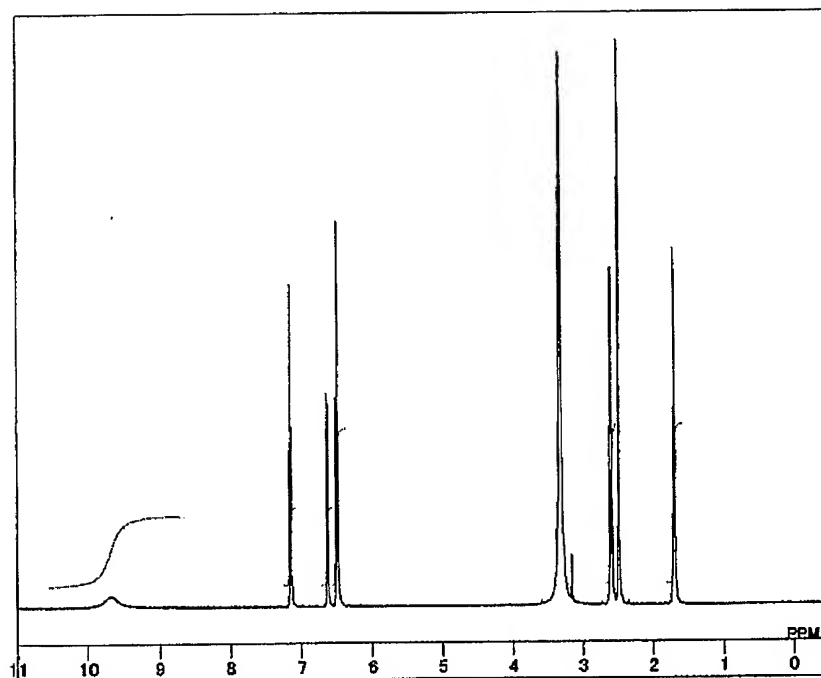
【図 2】



【図 3】



【図 4】



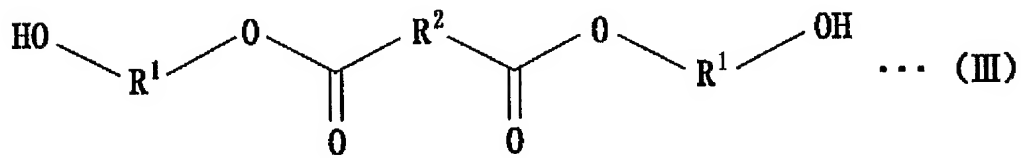
【書類名】要約書

【要約】

【課題】製造時の加工性に優れることに加え、耐久性が高く且つスチールコードとコーティングゴムとの接着性が安定した空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】カーカス 4 及びベルト 6 の少なくとも一方がコーティングゴムで被覆したスチールコードよりなる層を含む空気入りタイヤにおいて、カーカス 4 及びベルト 6 の少なくとも一方で、スチールコードを被覆するコーティングゴムに、ゴム成分 100 質量部に対して、硫黄 1～10 質量部と、下記式 (III)：

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数 2～12 の 2 価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物 0.1～10 質量部とを配合したゴム組成物を用いる。

【選択図】図 1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成17年 3月11日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2004- 70892
【承継人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 4, 200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-070892
受付番号	50500440206
書類名	出願人名義変更届
担当官	小野木 義雄 1616
作成日	平成17年 5月17日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000005887
【住所又は居所】	東京都港区東新橋一丁目5番2号
【氏名又は名称】	三井化学株式会社

【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビル ディング7階
【氏名又は名称】	杉村 興作

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名	株式会社ブリヂストン

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 1 月 4 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号
氏 名	三井化学株式会社